

Université de Montréal

**Analyse quantitative de la concentration d'hydrogène jouant un rôle
dans la fragilisation par l'hydrogène des aciers haute résistance.**

par
Jean-Simon Larochelle

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

juillet, 2018

© Jean-Simon Larochelle, 2018.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Analyse quantitative de la concentration d'hydrogène jouant un rôle
dans la fragilisation par l'hydrogène des aciers haute résistance.**

présenté par:

Jean-Simon Larochelle

a été remis à un jury composé des personnes suivantes:

Prof. Michel Côté,	président-rapporteur
Prof. Sjoerd Roorda,	directeur de recherche
Prof. François Schiettekatte,	membre du jury

Mémoire accepté le:

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	v
Résumé	vii
Abstract	viii
Liste des sigles	ix
Remerciement	x
Ma contribution au projet	xi
Introduction	1
CHAPITRE 1: DÉTECTION DE L’HYDROGÈNE AVEC L’ANALYSE PAR RÉACTION NUCLÉAIRE	3
1.1 Montage expérimental	7
1.1.1 Détecteur et système d’acquisition	8
1.2 Calibration du montage	13
1.2.1 Calibration du spectre du détecteur	13
1.2.2 Calibration de l’énergie de la réaction	13
1.2.3 Calibration de la concentration	14
1.3 Description des échantillons	19
1.3.1 Recuit thermique	20
1.3.2 Machinage d’un biseau	21
CHAPITRE 2: Désorption de l’hydrogène	23
2.1 Présentation et analyse des profils de concentration d’hydrogène con- tenue dans les échantillons d’acier 4340	26
2.2 Discussion	28
Conclusion	30

BIBLIOGRAPHY	31
-------------------------------	-----------

LISTE DES FIGURES

1.1	Réaction $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$	4
1.2	Section efficace en fonction de l'énergie du faisceau [1]	5
1.3	Schéma expérimental de la ligne de faisceau	8
1.4	Schéma de la chambre du porte-échantillons	9
1.5	Extrémité de la ligne de faisceau où se trouve la chambre du porte-échantillons. Le faisceau arrive de la droite à l'horizontal. L'échantillon, se trouvant dans le chemin du faisceau, peut être déplacé verticalement sur une distance de 15 cm. À l'extrémité du porte-échantillons, au dessus du cylindre noir permettant la lecture de la position de l'échantillon, se trouve un petit moteur permettant le déplacement automatique de l'échantillon.	10
1.6	Porte-échantillons retiré de la ligne de faisceau permettant l'installation des échantillons grâce à de petits supports pouvant être vissé sur la tige.	11
1.7	Deuxième modèle du porte-échantillons. Celui-ci remplace le premier présenté dans les images 1.5 et 1.6 lorsqu'il est nécessaire de refroidir les échantillons à l'azote liquide. L'azote liquide est introduit dans le grand réservoir cylindrique et les échantillons sont installés en contact avec la tige creuse remplie par l'azote liquide.	11
1.8	Efficacité du cristal de BGO [2]	12
1.9	Spectre de rayonnement gamma pour une source de ^{137}Cs (en gris) comparé au signal du bruit de fond (en bleu)	14
1.10	Pic de surface dont le compte correspondant à la concentration d'hydrogène à la surface d'un échantillon de silicium. L'énergie nominale représente l'énergie calculée avec le champ magnétique de l'accélérateur. Il est nécessaire de calibrer cette valeur afin de pouvoir représenter l'énergie réelle des ions.	15
1.11	Spectre de rayonnement gamma provenant du DLC (en gris) exposé à un faisceau de 6.50 MeV comparé au signal du bruit de fond (en bleu)	18
1.12	Image MEB d'un échantillon plaqué. L'échantillon a été coubé et l'image est celle de la section. La zone du haut, au-dessus du cadmium, représente l'époxy ayant servit à tenir en place l'échantillon.	20

1.13	Profil du biseau machiné sur un échantillon d'acier 4340.	22
2.1	Décroissance du signal NRA pour un échantillon d'acier exposé à un faisceau de 6.54 MeV (0.033 microns)	24
2.2	Concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur pour trois échantillons	26

RÉSUMÉ

Une analyse par réaction nucléaire (NRA), utilisant des ions ^{15}N , a été faite sur un alliage d'acier haute résistance de qualité aéronautique dans le but de caractériser le phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Nous avons tout d'abord mis en place un dispositif expérimental permettant de produire des profils de la concentration d'hydrogène contenue à l'intérieur des échantillons. L'observation d'une décroissance du signal, lors d'une mesure NRA sur les échantillons d'acier, nous a permis de déduire que l'interaction entre le faisceau d'ions et l'échantillon d'acier était une désorption suivant une cinétique d'ordre 2, suggérant que la formation d'une molécule de H_2 est le procédé qui domine la cinétique de désorption.

En tenant compte de l'impact de la décroissance du signal, nous avons été en mesure de produire des profils de la concentration d'hydrogène pour différents échantillons. Nous avons étudié l'effet d'un recuit thermique sur l'hydrogène absorbé dans les échantillons à la suite de l'application d'un placage au cadmium. Nous avons également analysé l'impact du délai entre le recuit et le placage. Suite aux données recueillies, il est clair que le placage est une étape critique pour l'intrusion d'hydrogène. Les concentrations près de la surface (moins de 0.12 micromètre) sont nettement plus élevées pour les échantillons plaqués que ceux non plaqués, alors que les concentrations pour des profondeurs plus élevées ne varient pas pour les différents échantillons. Les mesures NRA ont aussi permis de déterminer que le recuit effectué sur les échantillons diminue significativement les concentrations d'hydrogène. Nous avons confirmé que le délai entre le placage et le recuit n'influence pas la concentration d'hydrogène si celui-ci est fait à l'intérieur de 16h pour le type de placage étudié.

Les concentrations d'hydrogène contenues à l'intérieur des échantillons n'étaient pas assez importantes pour que l'on puisse observer des effets de la fragilisation par l'hydrogène vu la rapidité à laquelle le placage a été effectué. La technique NRA, ainsi que le montage expérimental réalisé dans notre laboratoire, devraient nous permettre d'analyser facilement des échantillons fragilisés à l'avenir.

Mots clés: hydrogène, fragilisation par l'hydrogène, analyse par réaction nucléaire, acier haute résistance, désorption de l'hydrogène.

ABSTRACT

Hydrogen embrittlement of high strength, aircraft-grade steel alloys was studied by nuclear reaction analysis (NRA) using ^{15}N ions. We have developed an experimental setup to be able to determine hydrogen depth profiles with the sample held at a cryogenic temperature. The hydrogen concentration was seen to decrease during the NRA measurements. The interaction between the ion beam and the steel sample induced a desorption that followed second order kinetics, suggesting that the formation of molecular hydrogen was the limiting process of the desorption.

We have studied the effect on absorbed hydrogen of a thermal bake after a layer of Cd had been deposited onto the steel samples by electroplating. The hydrogen concentration near the surface (less than 0.12 micrometers) was clearly higher for the plated sample than the non plated one. Deeper in the sample no difference could be observed between the samples. Annealing decreases the amount of hydrogen in steel. A 16 hour delay between the electroplating and the annealing did not affect the amount of hydrogen in retained in the steel.

In spite of the higher hydrogen content of the non-annealed samples seen in the NRA measurements, none of the observed samples was embrittled. This implies that with the NRA technique and the experimental set-up established in our lab, we should be able to easily measure the hydrogen depth profile in samples that do exhibit hydrogen embrittlement.

Keywords: hydrogen, hydrogen embrittlement, nuclear reaction analysis, high strength steel, hydrogen desorption.

LISTE DES SIGLES

ADC: Convertisseur analogique-numérique

BGO: Germanate de bismuth

CRIAQ: Consortium de recherche et d'innovation en aérospatiale au Québec

DLC: Carbone sous forme de diamond amorphe

ERD: Détection des reculs élastiques

MEB: Microscopie électronique à balayage

NRA: Analyse par réaction nucléaire

RBS: Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford

RGA: Analyseur de gaz résiduels

REMERCIEMENT

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Sjoerd Roorda pour ses conseils tout le long de ma maîtrise. Un immense merci également à Alexandre Désilets-Benoit pour l'encadrement et l'aide très précieuse dans la mise en place du projet. Ton dynamisme, ton expertise et l'esprit de communauté que tu as développé au laboratoire furent énormément appréciés.

Un très grand merci à tous ceux qui m'ont aidé dans la prise de mesures, ainsi que dans la conception et le développement de mon expérience: Jean Soucy, Louis Godbout, Marie-Hélène Bernier, Martin Chicoine, Simon Laliberté-Riverin et Tomy Arial.

Une mention spéciale aux trois stagiaires qui ont contribué au projet: Eli Martel, Godefroy Borduas et Louis-Philippe Coulombe. Il faut un plaisir de travailler avec vous.

Je tiens également à mentionner la précieuse contribution financière du CRIAQ dans ce projet. Merci beaucoup.

Finalement, j'aimerais remercier chaleureusement mes collègues de bureau, ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de ma maîtrise.

MA CONTRIBUTION AU PROJET

Dans ce projet de recherche, j'ai tout d'abord contribué, en partenariat avec Alexandre Désilets-Benoit, à la mise en place du dispositif expérimental. Nous avons eu beaucoup de discussions sur les choix à prendre pour pouvoir arriver à notre objectif de produire un dispositif permettant une analyse NRA. J'ai été notamment responsable de développer le premier prototype de porte-échantillons en produisant des plans et en analysant les contraintes techniques que nous avions.

L'ensemble des premiers tests s'est fait avec la supervision d'Alexandre. Nous nous partageons les analyses à faire ainsi que la prise de mesures. J'ai été responsable de trouver et de caractériser un échantillon qui nous a permis de faire la calibration de notre montage.

J'ai également été amené à modifier et implémenter de nouvelles fonctions dans l'algorithme d'acquisition de données, développé par Alexandre Désilets-Benoit. J'ai effectué l'ensemble des essais pour le machinage d'un biseau soit seul ou soit avec l'aide technique de Simon Laliberté-Riverin.

Les derniers mois du projet de recherche ont surtout été consacrés à la prise de mesures avec les échantillons d'acier du lot produit par Heroux Devtek, ainsi que l'analyse et l'interprétation des données récoltées.

INTRODUCTION

L'acier est l'un des matériaux les plus utilisés dans le milieu industriel. Il est donc primordial de bien connaître sa composition chimique, ainsi que ses propriétés physiques. Certains aciers, nommés acier à haute résistance, sont conçus afin de pouvoir être soumis à de très grandes contraintes. La fragilisation par l'hydrogène est un phénomène bien recensé depuis plusieurs années [3] et qui se trouve à être critique pour ce type d'acier. Malgré que le mécanisme physique par lequel l'hydrogène influence les propriétés mécaniques soit encore sujet à débat [4], il est bien connu que la présence d'hydrogène peut faire en sorte que les pièces d'acier se rompent sous des contraintes beaucoup plus basses que celles initialement prévues [5] [6]. Ainsi, afin d'éviter l'intrusion d'hydrogène dans les pièces d'acier, un revêtement de protection est généralement appliqué. Cependant, les procédés d'électroplacage vont inévitablement introduire une certaine concentration d'hydrogène dans l'acier au moment du placage. Un recuit thermique est alors utilisé pour permettre à l'hydrogène de quitter les pièces d'acier et ainsi réduire la fragilisation. Cependant, pour le moment, aucune technique non destructive ne permet aux industries d'évaluer de façon pratique si une pièce est fragilisée ou non.

L'objectif de cette recherche est d'obtenir des données quantitatives de la concentration en hydrogène en fonction de la profondeur pour différents échantillons d'acier de qualité industrielle. Ces données devraient permettre également de confirmer que le procédé de placage (placage au cadmium [7]), dans le cas précis de l'acier 4340 [8], est une étape critique pour l'intrusion d'hydrogène. L'efficacité du recuit thermique pourra également être évaluée.

La technique d'analyse par réaction nucléaire sera utilisée et une attention particulière sera portée à l'évolution de la concentration d'hydrogène lorsqu'un faisceau d'ions entre en interaction les échantillons.

Cette recherche a été faite dans le cadre d'un projet du Consortium de recherche et d'innovation en aérospatiale au Québec (CRIAQ) qui regroupe trois universités (Université de Montréal, École Polytechnique de Montréal, l'École de technologie supérieure), ainsi que trois compagnies (Heroux Devtek, Bell Helicopter et Safran Landing Systems). Chaque groupe de recherche travaille sur une méthode de détection différente de l'intrusion de l'hydrogène dans l'acier 4340 dans le but commun

de développer une technique non destructive pour évaluer la fragilisation de l'acier 4340. Le choix des échantillons et des différents procédés d'analyse ont été pris d'un commun accord avec les différents partenaires du projet.

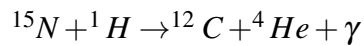
CHAPITRE 1

DÉTECTION DE L'HYDROGÈNE AVEC L'ANALYSE PAR RÉACTION NUCLÉAIRE

L'analyse par réaction nucléaire (NRA) est une technique qui utilise un faisceau d'ions afin d'exciter le noyau atomique d'un élément bien précis contenu à l'intérieur d'un échantillon. Le rayonnement caractéristique de la réaction nucléaire produite est ensuite détecté et analysé. Parmi les nombreuses réactions possibles, ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ est la meilleure candidate pour déterminer avec précision la concentration d'hydrogène contenue à l'intérieur des matériaux.

Dans les conditions optimales on peut s'attendre à une sensibilité de l'ordre de 10 at. ppm. Cela est comparable à d'autres méthode comme la détection des reculs élastiques (ERD)[9]. Cependant, la méthode NRA a été principalement choisit à cause de sa grande résolution en profondeur (principalement près de la surface) et de la possibilité d'analyser la concentration d'hydrogène à une plus grande profondeur (2 micromètres avec NRA telle que présenté plus loin, alors que pour ERD on ne s'attend pas à pouvoir détecter l'hydrogène au delà de 1 micromètre)[9].

La méthode NRA choisie utilise un faisceau d'ions de ${}^{15}\text{N}$ qui aura une certaine probabilité d'interagir lors d'une collision avec un atome d'hydrogène. La réaction complete est présenté par l'équation suivante:



La réaction produira un noyau de ${}^4\text{He}$ (particule α), un atome de ${}^{12}\text{C}$ ainsi qu'un photon possédant une énergie caractéristique provenant du premier niveau d'excitation du ${}^{12}\text{C}$ comme illustré à la figure 1.1. Cette réaction nucléaire a été utilisée dans la littérature scientifique à plusieurs reprises afin d'obtenir des profils de la concentration en hydrogène pour différents types d'échantillons [10] [11] [12]. L'une des raisons de son utilisation est la forme de la section efficace (figure 1.2). Sur cette figure on voit que la section efficace suit le comportement d'une résonance autour d'une valeur d'énergie bien précise. Les points proviennent de données expérimentales et la valeur maximale de la résonance (triangle noir) est évaluée par un

ajustement de courbe. On voit à la figure 1.2 que la section efficace à la résonance est environ 4 ordres de grandeur de plus que la section efficace hors résonance ce qui permettra d'obtenir des données d'une grande sensibilité.

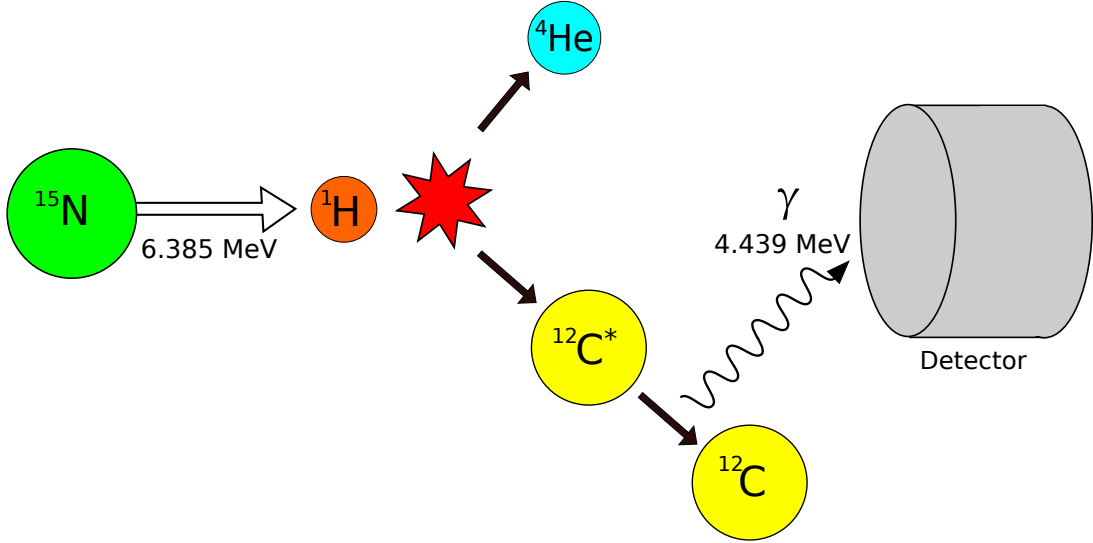


Figure 1.1: Réaction $^1H(^{15}N, \alpha\gamma)^{12}C$

Les paramètres précis de la réaction sont les suivants [13][14]:

$$E_R = 6.385 \text{ MeV} \quad E_\gamma = 4.439 \text{ MeV} \quad \Gamma_R = 1.8 \text{ keV} \quad \sigma_R = 1650 \text{ mbarn}$$

E_R donne la valeur de l'énergie des ions incidents à laquelle la résonance a lieu.

Γ_R est la largeur du pic de résonance.

E_γ indique l'énergie du photon provenant de la réaction.

σ_R est la section efficace de la réaction à la résonance.

En utilisant un faisceau avec une énergie au-dessus de la résonance, la probabilité de produire la réaction nucléaire pour les premières couches atomiques est très faible vu la faible valeur de la section efficace hors résonance. Alors que les ions interagissent avec les différents atomes présents dans le matériau l'énergie moyenne des ions incidents diminuera suite à l'excitation des électrons présents dans la cible[15]. C'est seulement à une valeur d'énergie près de la résonance que la probabilité de faire la réaction nucléaire devient significative et vu la très grande valeur de la section efficace,

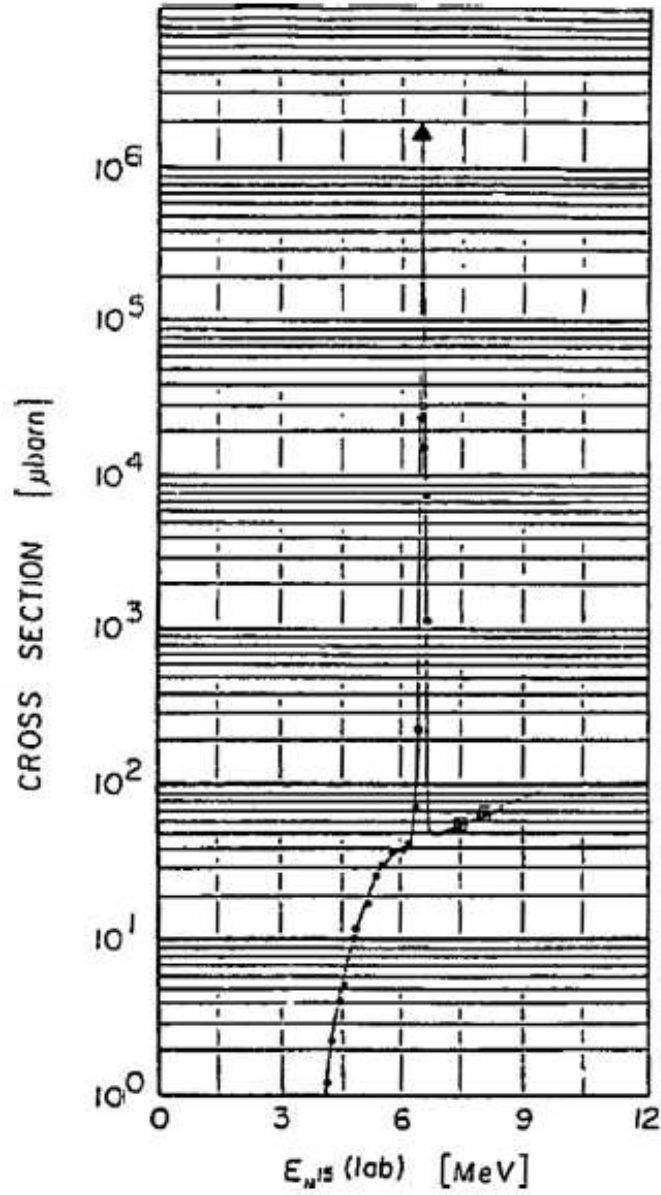


Figure 1.2: Section efficace en fonction de l'énergie du faisceau [1]

la technique sera sensible à de très faible concentration d'hydrogène. En connaissant la perte d'énergie dans le matériau et la différence entre l'énergie initiale des ions et l'énergie de la résonance, il est ainsi possible de déduire la profondeur moyenne à laquelle la réaction a lieu. En variant l'énergie du faisceau, on varie donc la région analysée ce qui permettra de produire un profil de concentration d'hydrogène

en fonction de la profondeur. Vu la faible valeur de Γ_R , il est possible d'obtenir une très bonne résolution en profondeur. Pour connaître avec précision la résolution en profondeur, il faudra également tenir compte de l'effet du *straggling*. Les valeurs de la perte d'énergie ainsi que la valeur du *straggling* sont évaluées avec le logiciel SRIM.

Deux paramètres limiteront la profondeur maximale à laquelle la réaction peut avoir lieu: la limite de l'accélérateur qui produit le faisceau d'ions et la présence d'une deuxième résonance. À une valeur d'énergie de 13.351 MeV, une nouvelle résonance peut avoir lieu (1050 mb)[14] qui produira un noyau de carbone excité à la même valeur d'énergie que pour la première résonance[16]. Les deux résonances produiront alors un photon de même énergie ce qui rendra très difficile de distinguer les signaux provenant des deux réactions. Nous limiterons ainsi l'énergie du faisceau pour qu'elle soit en dessous de cette valeur de 13.351 MeV puisqu'au-delà de cette valeur, une partie du signal reçu correspondra à la profondeur à laquelle peut avoir lieu la première résonance et une autre partie du signal correspondra plutôt à la profondeur associée à la deuxième résonance et il n'existe aucune façon de pouvoir distinguer ces deux contributions. Malgré cette limite, une technique de machinage des échantillons permettant d'évaluer la concentration d'hydrogène contenue à des profondeurs élevées dans l'échantillon a été développée et sera présentée plus loin.

1.1 Montage expérimental

Cette section présente le travail effectué dans le but de construire un dispositif fonctionnel pour pouvoir effectuer les mesures par NRA. Nous avons nous-même conçu la ligne de faisceau au bout de laquelle se déroulera l'expérience, une bonne partie du projet a consisté à la mise en place du montage expérimental et d'en s'assurer le bon fonctionnement.

Un schéma sommaire est présenté à la figure 1.3. Comme il est possible de voir sur ce schéma, trois pompes soutiennent le vide qui peut atteindre une pression entre 10^{-6} et 10^{-7} Torr lors d'une expérience standard. Deux paires de fentes auxquelles il est possible de recueillir les charges électriques sont utilisées principalement dans le but de s'assurer du bon alignement du faisceau. À la figure 1.3, chacune des valves permettant d'isoler les différentes parties du montage est identifiée par la lettre V suivie du numéro associé à la valve. Un travail minutieux a été porté afin de s'assurer que chacune des composantes était bien alignée le long de la ligne de faisceau.

Dans la conception de la ligne de faisceau, nous avons porté une grande attention sur la confection du porte-échantillons (figure 1.5). Nous l'avons conçu afin de nous assurer que le détecteur soit le plus proche possible de l'endroit où la réaction aura lieu et ainsi optimiser l'angle solide couvert par le détecteur. L'ensemble du bout de la ligne, où se trouve le porte-échantillons, est isolé électriquement du reste du montage et agit donc comme une coupe de Faraday. Cette section est reliée à un intégrateur de courant afin de mesurer la charge totale reçue par l'échantillon. Cette étape est primordiale afin de pouvoir calibrer le signal du détecteur en fonction du courant d'ions reçu.

Deux porte-échantillons ont été développés. Le premier permet de déplacer verticalement les échantillons sur une grande distance, afin de pouvoir analyser un grand nombre d'échantillons lors d'une prise de mesure (figure 1.6). De plus, la température pouvant être un facteur déterminant dans ce genre d'expérience, un deuxième porte-échantillons a été conçu afin de pouvoir être refroidi à la température de l'azote liquide (figure 1.7). Également, un piège à froid a été installé près du porte-échantillons afin d'y condenser une partie des molécules se situant à l'intérieur de la chambre, améliorant ainsi la qualité du vide et évitant la condensation sur notre échantillon, lorsque refroidi.

Le faisceau d'ions quant à lui est produit par l'accélérateur de particules de type Tandem situé au laboratoire René-J.-A.-Lesvesque de l'Université de Montréal. Entre le porte-échantillon et le piège à froid est placée un anneau isolant sur lequel est attaché un anneau conducteur identifié A à la figure 1.3. Un potentiel négatif de l'ordre de 100V est appliqué sur l'anneau conducteur. Ce potentiel est choisi afin d'empêcher les électrons, qui seront arrachés de l'échantillon par le faisceau, de quitter la chambre du porte-échantillons (figure 1.4). Cela aura aussi pour effet d'éviter que les électrons, provenant d'ailleurs dans la ligne de faisceau, ne puissent se rendre à l'échantillon. De ce fait, on s'assure que la mesure de courant soit représentative du nombre réel de charges incidentes qui atteint la cible.

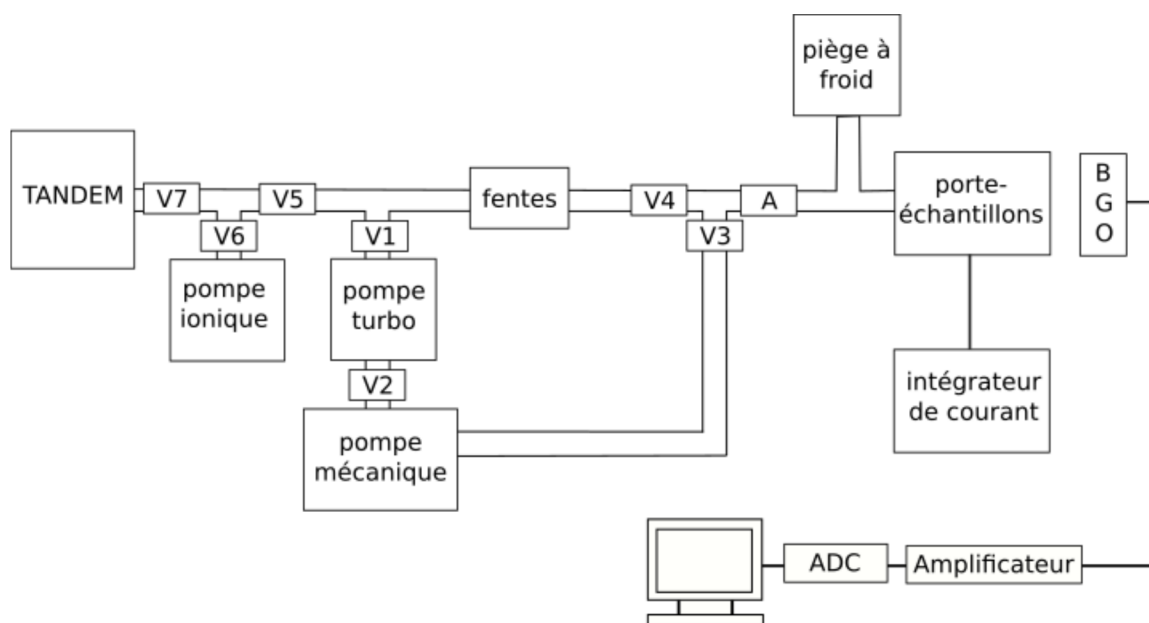


Figure 1.3: Schéma expérimental de la ligne de faisceau

1.1.1 Détecteur et système d'acquisition

Le détecteur que nous utilisons est un scintillateur composé de germanate de bismuth ($Bi_4Ge_3O_{12}$), un matériau très dense qui constitue un bon absorbeur pour les rayons gamma. L'efficacité de détection en fonction de l'énergie du photon incident est donnée par le graphique suivant (fig.1.8). Le point noir indique l'énergie du photon produit par la réaction $^1H(^{15}N, \alpha \gamma)^{12}C$. On voit que pour notre détecteur, composé

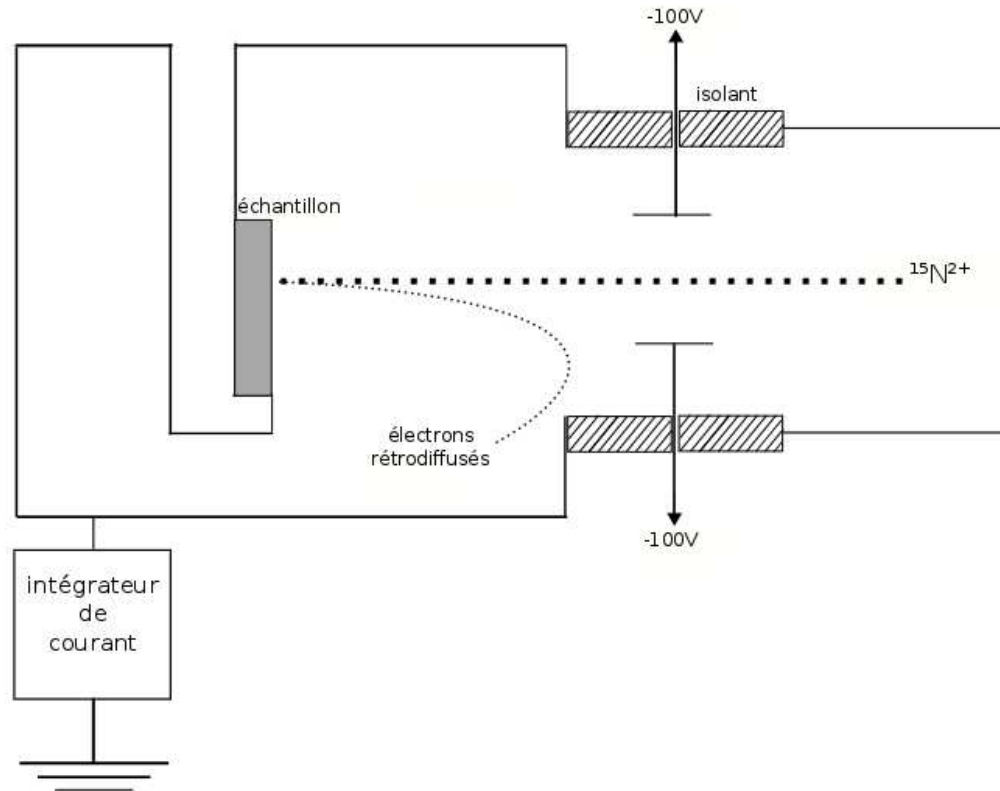


Figure 1.4: Schéma de la chambre du porte-échantillons

d'un cristal de 3 pouces, l'efficacité devrait être un peu en dessous de 90%.

Le signal lumineux qui provient du scintillateur est ensuite dirigé vers une photocatode. Le signal électrique produit est alors transmis à un préamplificateur directement intégré au détecteur. Après cela, le signal est dirigé vers un amplificateur qui a pour principale fonction de modifier la forme du signal électrique vers une forme plus régulière (semi-gaussienne). Pour notre expérience, le gain que nous utilisons est de 8. Une fois amplifié, le signal sera traité par un convertisseur analogique-numérique (ADC pour *analog to digital converter*). L'ADC analysera alors le signal en fonction de son amplitude et le convertira en un signal numérique. Un microcontrôleur Arduino est utilisé par la suite afin de récolter en simultanée le signal de l'intégrateur de courant et de l'ADC pour permettre le traitement en temps réel du signal obtenu.

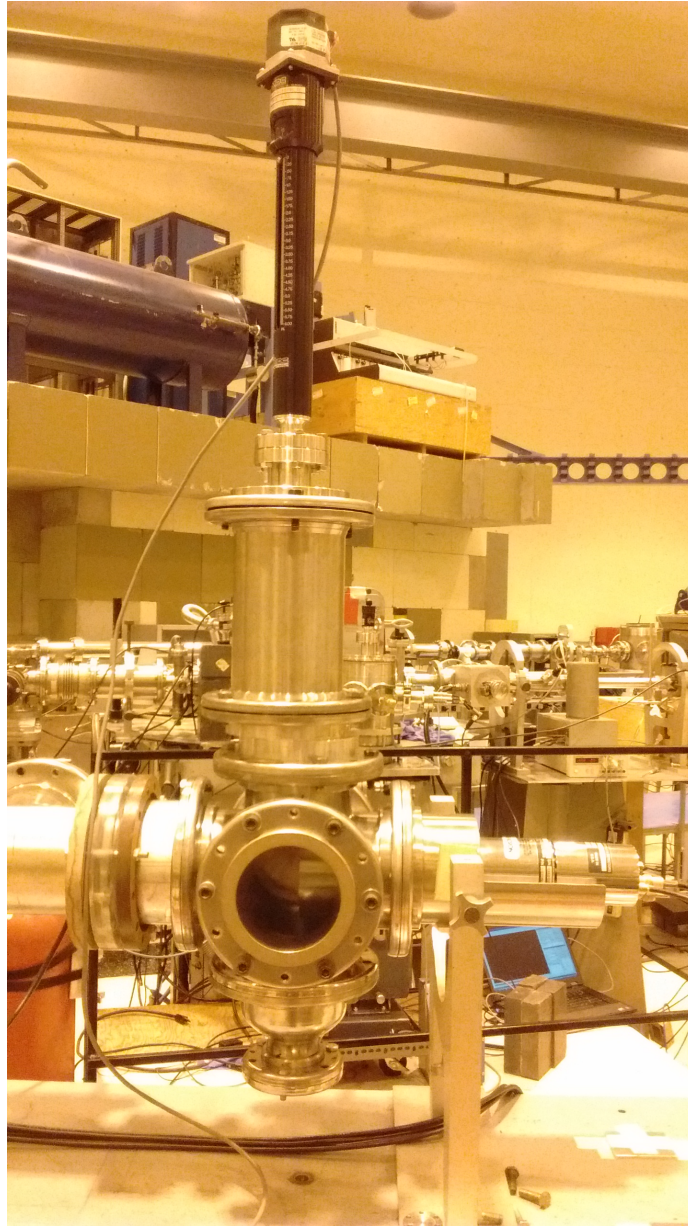


Figure 1.5: Extrémité de la ligne de faisceau où se trouve la chambre du porte-échantillons. Le faisceau arrive de la droite à l'horizontal. L'échantillon, se trouvant dans le chemin du faisceau, peut être déplacé verticalement sur une distance de 15 cm. À l'extrémité du porte-échantillons, au dessus du cylindre noir permettant la lecture de la position de l'échantillon, se trouve un petit moteur permettant le déplacement automatique de l'échantillon.



Figure 1.6: Porte-échantillons retiré de la ligne de faisceau permettant l'installation des échantillons grâce à de petits supports pouvant être vissé sur la tige.



Figure 1.7: Deuxième modèle du porte-échantillons. Celui-ci remplace le premier présenté dans les images 1.5 et 1.6 lorsqu'il est nécessaire de refroidir les échantillons à l'azote liquide. L'azote liquide est introduit dans le grand réservoir cylindrique et les échantillons sont installés en contact avec la tige creuse remplie par l'azote liquide.

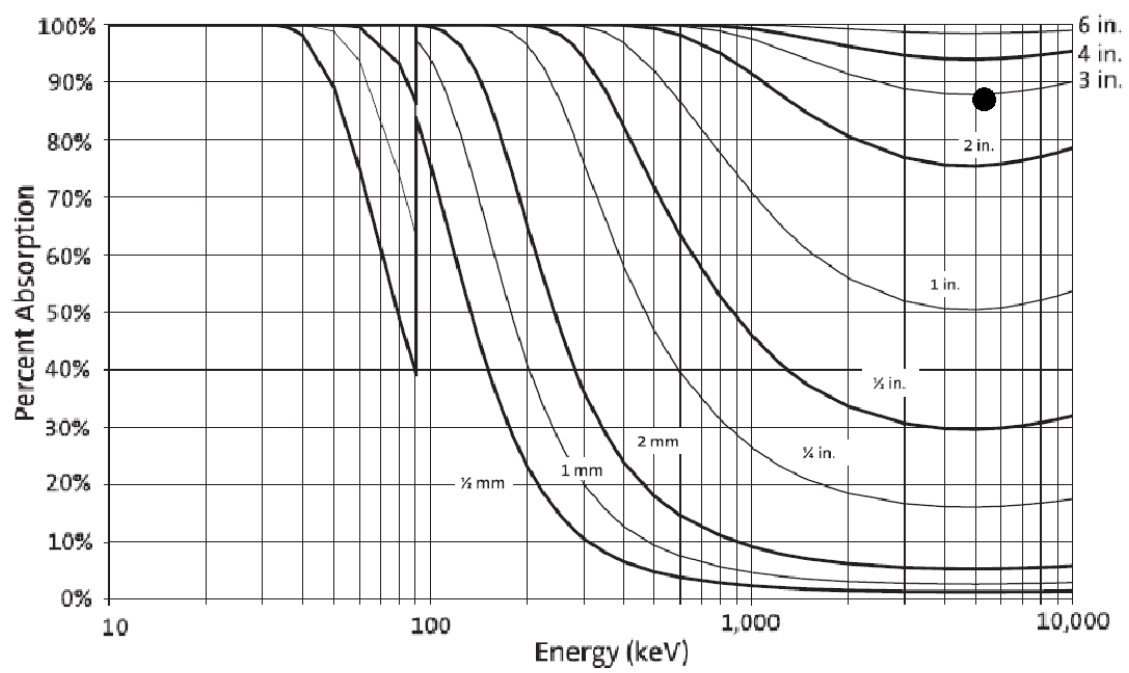
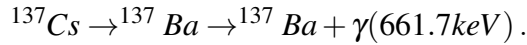


Figure 1.8: Efficacité du cristal de BGO [2]

1.2 Calibration du montage

1.2.1 Calibration du spectre du détecteur

Le signal provenant du détecteur doit être analysé afin d'obtenir un spectre en fonction de l'énergie des photons incidents. La valeur numérique provenant de l'ADC est une valeur discrète représentant le numéro d'un canal. Ce canal est associé à un intervalle pour lequel un signal d'une certaine intensité électrique sera recueilli. Ainsi il est possible de faire la correspondance entre le numéro du canal et une valeur d'énergie. La calibration du détecteur a été faite grâce à une source radioactive de césium 137, produisant un photon à une énergie bien précise, représentée par la réaction de désintégration suivante:



On voit à la figure 1.9 que le pic provenant du photon de 661.7 keV[17] (en gris) se distingue nettement de la valeur du bruit de fond (en bleu). La valeur de canal ainsi obtenue est de 818 ± 3 (provenant d'un ajustement de courbe lorentzien). Afin d'avoir une calibration plus précise, nous avons également considéré la présence d'un signal provenant de la désintégration du potassium 40 dans le bruit de fond. Le photon émis par cette désintégration possède une énergie de 1460,8 keV[18] qui est observé au canal 1770 ± 10 . Par régression linéaire, nous obtenons ainsi la calibration suivante:

$$E_\gamma = 0.8385c - 24.2, \quad (1.1)$$

où E_γ est l'énergie du photon et c la valeur de canaux considérée.

1.2.2 Calibration de l'énergie de la réaction

Puisque la largeur de la résonance de la réaction $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ est très petite, nous nous sommes assurés que la valeur d'énergie, déterminée par les paramètres de l'accélérateur, correspond bien à celle des ions incidents. En sachant qu'il y a toujours une fine couche d'hydrogène à la surface des échantillons (provenant de l'adsorption des différentes molécules contenues dans l'air), nous avons vérifié à quelle valeur d'énergie les ions d'azote entreraient en réaction avec l'hydrogène adsorbé à la surface. Puisque l'hydrogène est à la surface, les ions ne devraient pas avoir subi de

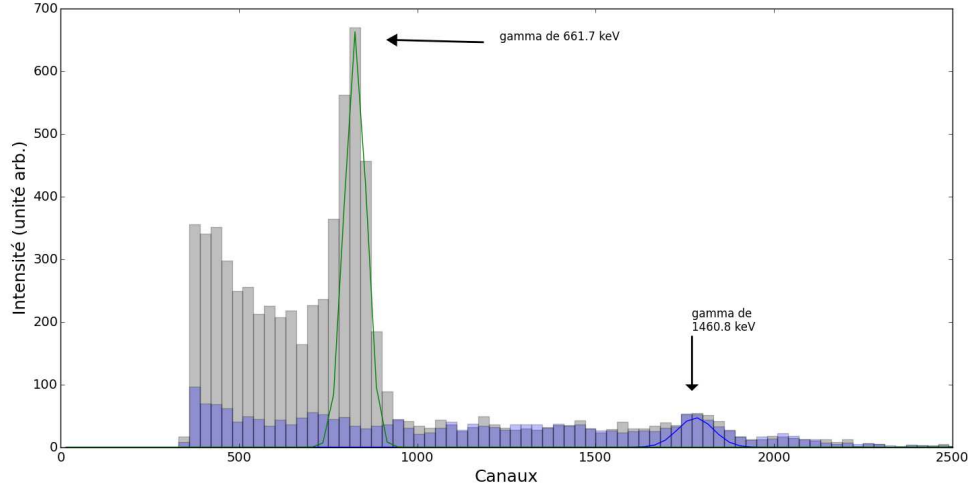


Figure 1.9: Spectre de rayonnement gamma pour une source de ^{137}Cs (en gris) comparé au signal du bruit de fond (en bleu)

perte d'énergie par interaction avec le matériau et interagir à l'énergie de résonance. En utilisant un échantillon de silicium pur et en faisant l'analyse NRA pour des valeurs énergie d'accélération près de l'énergie de résonance, nous obtenons un graphique (figure 1.10) représentant le pic de surface. L'axe y représente le nombre de compte obtenue par le détecteur durant un certain interval de temps.

L'ajustement de courbe représentée est une fonction lorentzienne et sa position nous donne la valeur à laquelle la réaction $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ a lieu. Nous obtenons ainsi une valeur de 6.413 ± 0.006 MeV. Nous ne retrouvons pas exactement la valeur attendue de 6.385 MeV. Ce calcul nous permet ainsi d'obtenir une calibration adéquate pour relier l'énergie à laquelle les ions sont accélérés et l'énergie indiqué sur le système de calcul de l'énergie de l'accélérateur de particules provenant de la mesure du champ magnétique de l'aimant d'analyse de l'accélérateur.

1.2.3 Calibration de la concentration

Lorsque les ions entrent dans le matériau avec une certaine énergie E , ils commencent à subir une perte d'énergie $\frac{dE}{dx}$ bien connue. Puisque la probabilité de faire une réaction nucléaire avec l'hydrogène est seulement significative pour une valeur d'énergie près de E_R , il est possible déterminer la distance x que parcourent en

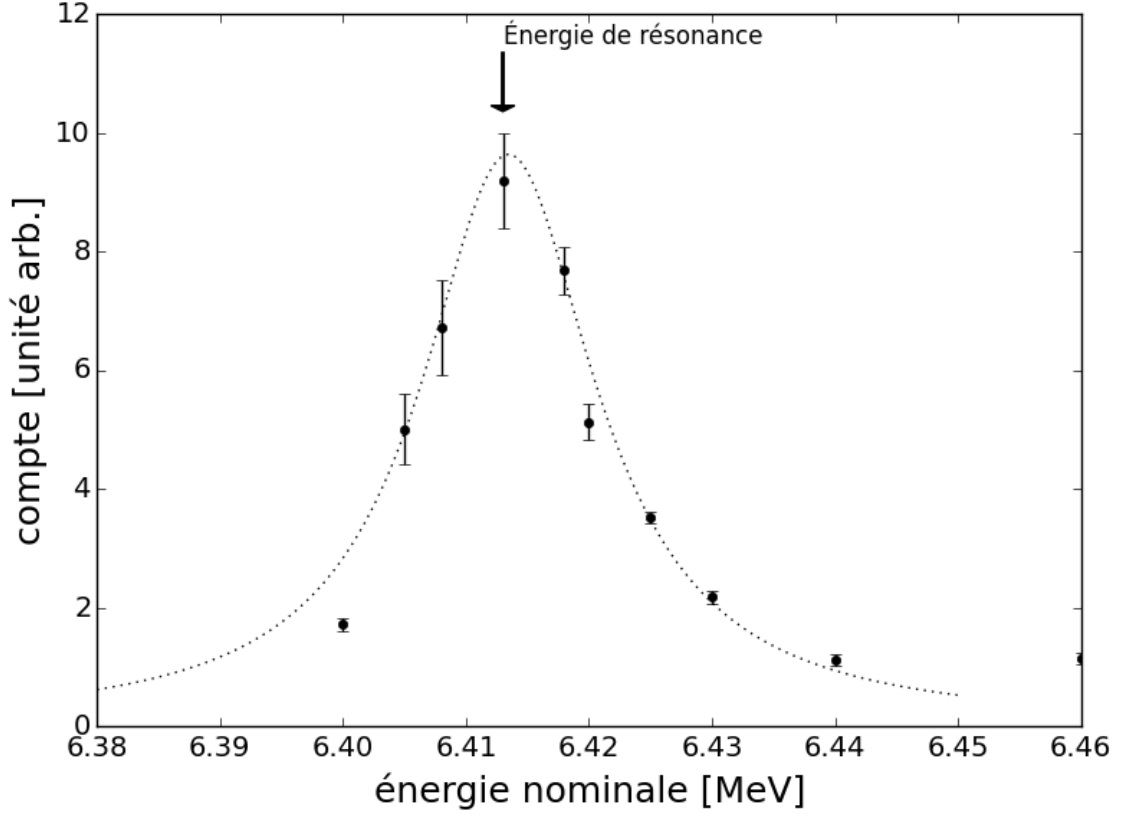


Figure 1.10: Pic de surface dont le compte correspondant à la concentration d'hydrogène à la surface d'un échantillon de silicium. L'énergie nominale représente l'énergie calculée avec le champ magnétique de l'accélérateur. Il est nécessaire de calibrer cette valeur afin de pouvoir représenter l'énergie réelle des ions.

moyenne les ions dans le matériau avant d'atteindre la région d'analyse[1]. Pour que cette équation soit valide, il faut supposer que la perte d'énergie est constante sur l'intervalle considéré. Il est possible de faire cette approximation pour les valeurs d'énergie utilisées dans notre expérience.

$$x = \frac{E - E_R}{\frac{dE}{dx}} \quad (1.2)$$

En sachant que le pic de résonance possède une largeur de quelque keV, la méthode NRA évalue donc la présence de l'hydrogène sur une certaine épaisseur dans le matériau. Cette épaisseur sera alors inversement proportionnelle à $\frac{dE}{dx}$. En tenant compte de ce paramètre, il est possible d'exprimer une correspondance entre le

nombre de gamma par unité de charge Y et la concentration d'hydrogène N_H . Le facteur de proportionnalité, exprimé comme $1/Q$, tient compte de la section efficace de la réaction, de l'angle solide, de l'efficacité du détecteur et des différentes pertes de signal pouvant avoir lieu dans entre l'échantillon et le détecteur,

$$Y = \frac{N_H}{Q \frac{dE}{dx}} . \quad (1.3)$$

Le facteur de proportionnalité peut être déterminé en faisant une calibration avec l'aide d'un échantillon de référence pour lequel on connaît la concentration d'hydrogène (N_{Hstd}). L'échantillon qui a été utilisé dans notre cas est un une couche mince de DLC (carbone sous forme de diamond amorphe hydrogéné). Le signal obtenu lors d'une mesure sur le DLC est noté Y_{std} et la perte d'énergie du DLC est noté $\frac{dE}{dx}_{std}$.

$$\frac{N_{Hstd}}{Y_{std} \frac{dE}{dx}_{std}} = Q \quad (1.4)$$

On peut isoler la concentration d'hydrogène de l'équation(1.3) et décomposer $\frac{dE}{dx}$ en la contribution du matériau $\frac{dE}{dx}_{material}$ et la contribution de l'hydrogène $\frac{dE}{dx}_{hydrogen}$ à l'intérieur du matériau.

$$N_H = YQ \left(\frac{dE}{dx}_{material} + \frac{dE}{dx}_{hydrogen} \right) \quad (1.5)$$

La perte d'énergie causée par l'hydrogène dépend aussi de la concentration d'hydrogène de la façon suivante:

$$\frac{dE}{dx}_{hydrogen} = S_H N_H , \quad (1.6)$$

où S est la "section efficace d'arrêt" exprimé en $eVcm^2/atomes$. Cela qui nous permet finalement d'isoler la concentration d'hydrogène.

$$N_{hydrogen} = \frac{YQ \frac{dE}{dx}_{material}}{1 - YQS_H} \quad (1.7)$$

La valeur de $S_{hydrogen}$ est égale à $60.9 \cdot 10^{-15} eVcm^2/atomes$ alors que les valeurs de $\frac{dE}{dx}$ seront déterminées par les données provenant de SRIM en fonction de l'échantillon qui sera utilisé.

Le DLC a été choisi pour la calibration, puisqu'il est bien connu que la concentration d'hydrogène introduite lors de la croissance est très importante. Nous avons réalisé une analyse par détection des reculs élastiques (ERD) et par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) pour connaître la valeur de la concentration en hydrogène, ainsi qu'une mesure d'ellipsométrie pour obtenir l'information sur l'épaisseur de la couche. Également, lorsque refroidi à l'azote liquide, le signal NRA provenant du DLC ne varie pas pour de très longues expositions. Cette stabilité du signal est une propriété très importante dans le choix d'un échantillon standard.

Suite aux mesures ERD et RBS, nous avons obtenu les concentrations suivantes pour la couche déposée de $1,53 \times 10^{19} \text{ atomes/cm}^2$:

$11,5 \pm 0,3\%$ d'hydrogène,

$86,5 \pm 0,3\%$ de carbone,

$2 \pm 0,3\%$ d'argon provenant du plasma utilisé lors du dépôt.

La mesure d'ellipsométrie réalisée à l'École Polytechnique nous a permis quant à elle d'évaluer l'épaisseur de la couche comme étant de $1374 \pm 5 \text{ nm}$. Le signal provenant du DLC est illustré à la figure 1.11. Ce signal (en gris) est très intense comparé à la valeur du bruit de fond (bleu) négligeable pour dans la région où se situe le pic.

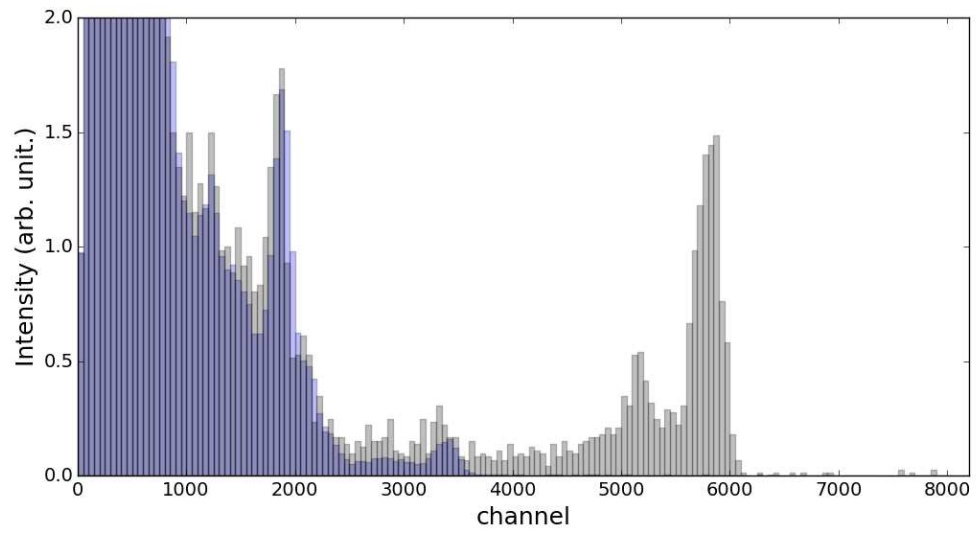


Figure 1.11: Spectre de rayonnement gamma provenant du DLC (en gris) exposé à un faisceau de 6.50 MeV comparé au signal du bruit de fond (en bleu)

1.3 Description des échantillons

Nous avons fait nos mesures sur un type d'acier haute résistance utilisé principalement par l'industrie aéronautique. Il s'agit de l'acier 4340 à faible teneur en carbone selon le standard AMS6414 [8]. Afin de le protéger contre l'intrusion d'hydrogène, un placage au cadmium a été appliqué. Cependant il est attendu qu'une certaine concentration d'hydrogène est également introduite lors de l'électroplacage.

Les procédés de placage sont les suivants, suivant le standard ASTM F-519 (bain A) [7]:

- 33,7 g/l de CdO
- 104,8 g/l de NaCN
- pH: 12
- Température: 24 °C
- Densité de courant: 65 mA/cm²
- Temps de placage: 30 min

Nous avons tout d'abord comparé deux échantillons. Un acier de référence non plaqué et un acier provenant du même lot ayant été plaqué puis décapé par du nitrate d'ammonium. Nous avons décidé de décaper certains échantillons, car il serait difficile de faire une analyse NRA lorsque le placage est encore présent. En effet, le placage fait plusieurs microns d'épaisseur et est très irrégulier alors que notre technique est limitée à 2 microns pour la profondeur pouvant être analysée (cela provient de la valeur de la perte d'énergie dans l'acier et du fait que nous ne pouvons pas utiliser de faisceaux au-delà de 13.351 MeV). L'observation des échantillons s'est faite par microscopie électronique à balayage (MEB). En observant le profil obtenu (figure 1.12), on remarque que le revêtement est très poreux ce qui est typique pour ce genre de bain de placage possédant une forte densité de courant. De plus, pendant la mesure MEB, nous nous sommes assuré qu'il ne restait plus de traces de cadmium pour les échantillons ayant été décapés.

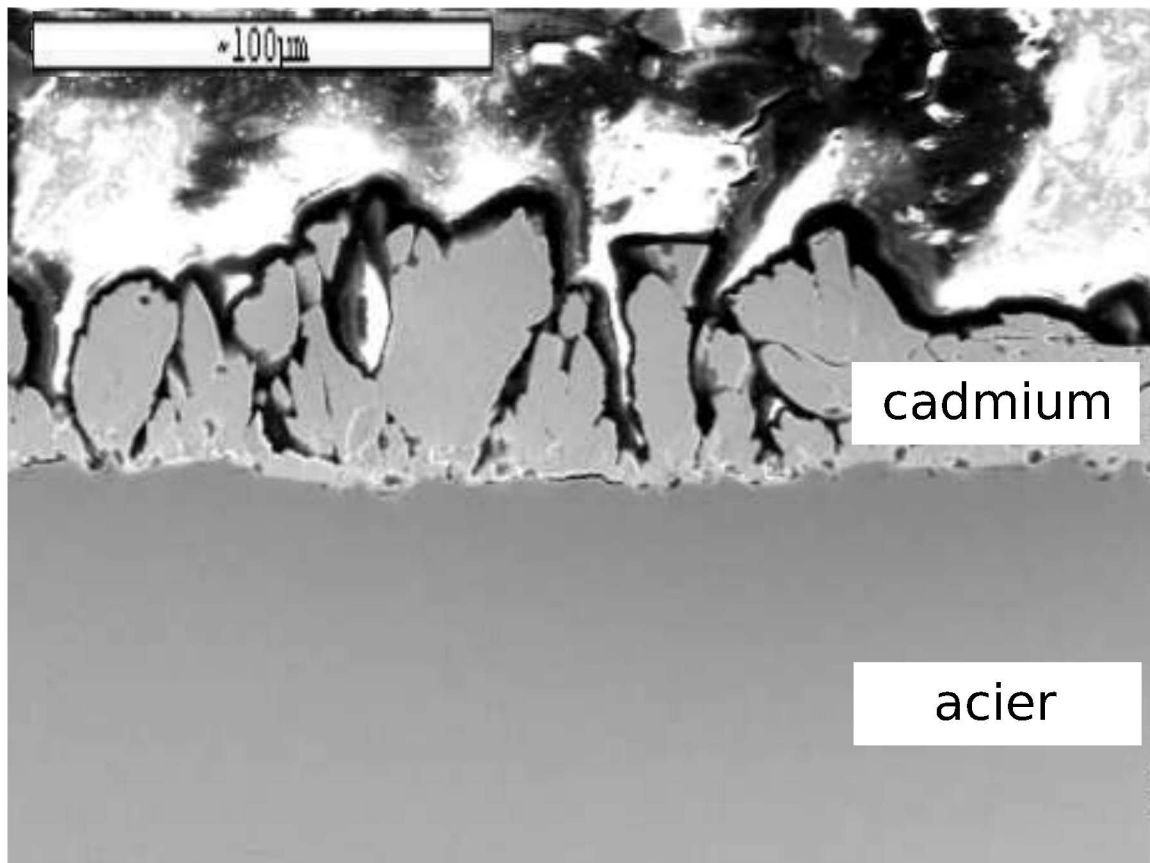


Figure 1.12: Image MEB d'un échantillon plaqué. L'échantillon a été coubé et l'image est celle de la section. La zone du haut, au-dessus du cadmium, représente l'epoxy ayant servit à tenir en place l'échantillon.

1.3.1 Recuit thermique

Quelques échantillons, après avoir été décapés, ont également subi un recuit thermique. Il s'agit d'une méthode régulièrement utilisée en industrie afin de déloger une partie de l'hydrogène contenue dans l'acier. Ce recuit a également été fait selon le standard ASTM F-519:

- Température: 191 °C
- Temps du recuit: 8h

Nous avons comme but de vérifier l'effet qu'a le recuit sur la concentration d'hydrogène. De plus, le délai entre le placage et le recuit est un paramètre qui peut

influencer la concentration d'hydrogène finale contenue dans l'acier. Il est connu que si le temps d'attente est long entre ces deux étapes, la concentration d'hydrogène sera plus élevée et pourra donc mener à leur fragilisation. Pour ce faire, nous avons choisi de comparer deux délais. Premièrement, une partie des échantillons a subi le recuit le plus rapidement possible à la suite du placage, alors que l'autre partie des échantillons ont eu un délai de 16h.

Afin de pouvoir analyser ces échantillons par NRA, il a fallu effectuer le décapage comme pour les autres échantillons. Cette étape a eu lieu entre le placage et le recuit, afin de vérifier l'effet du recuit sans la présence du placage qui pourrait avoir tendance à retenir une partie de l'hydrogène présent.

1.3.2 Machinage d'un biseau

Puisque la méthode par réaction nucléaire est limitée à 2 micromètres dans l'acier, nous avons effectué un biseau sur certains échantillons afin d'étendre la profondeur d'analyse. Le biseau a été réalisé par polissage au laboratoire de génie mécanique de l'école polytechnique de Montréal. Afin de déterminer avec précision l'angle du biseau, une mesure de profilométrie a été réalisée. Un exemple de ce genre de mesure, également faite à l'école polytechnique, est donné à la figure 1.13.

Ainsi, il suffira de déplacer le faisceau d'ions sur l'échantillon en conservant la même énergie, afin de mesurer la concentration à différente profondeur. Il faut également noter que le biseau, ayant été effectué par une polisseuse automatique, possède une surface beaucoup moins rugueuse que la surface de référence non polie ce qui devrait permettre d'évaluer avec une plus grande précision la concentration réelle d'hydrogène à ces endroits.

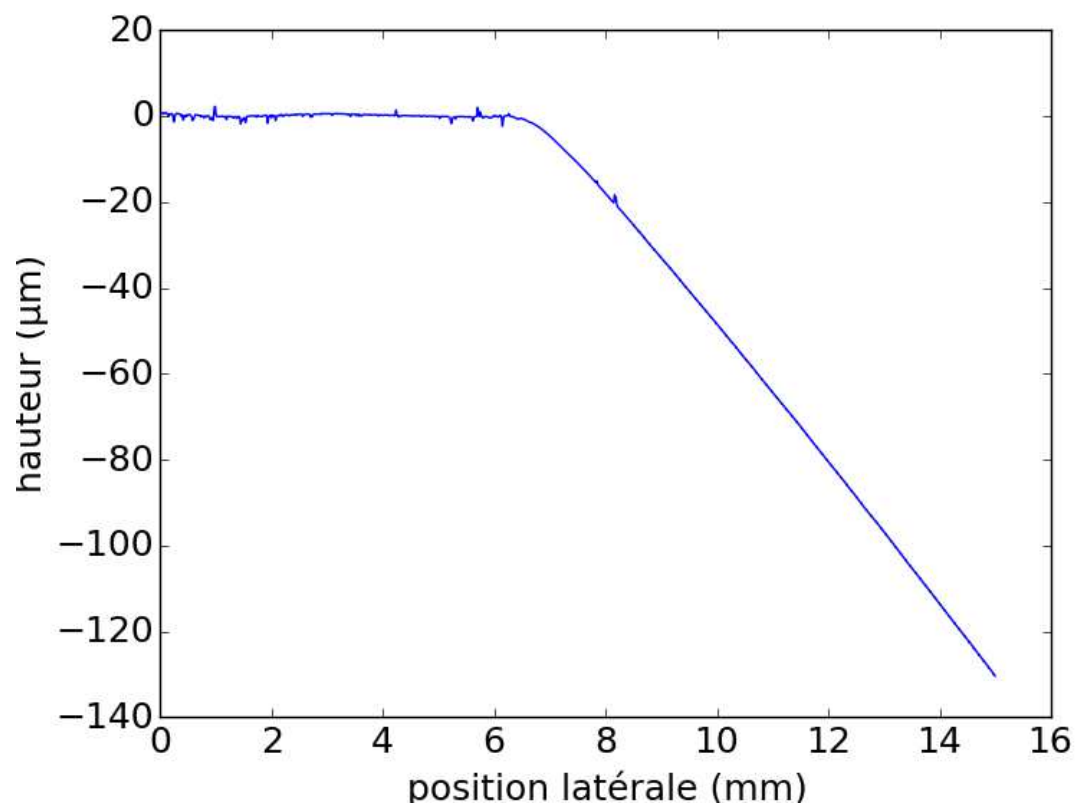


Figure 1.13: Profil du biseau machiné sur un échantillon d'acier 4340.

CHAPITRE 2

DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE

Lorsque l'échantillon est exposé à un faisceau d'ions, l'interactions entre les ions de haute énergie et les atomes adsorbés peut déloger l'hydrogène du site où a lieu l'interaction. Nous ne nous intéresserons pas directement à la nature de ces pièges ni au mécanisme par lequel l'hydrogène sera désorbé, mais plutôt à la cinétique par lequel ce processus se produit, puisque cela aura un impact direct sur le signal reçu pendant une mesure NRA.

Soit Θ le taux de sites occupés par des atomes d'hydrogène à l'intérieur du matériau. Pour une cinétique simple, les atomes seront délogés un à un et seront amené à diffuser jusqu'à être libérés de l'échantillon. Dans ce cas le taux de désorption est donné par l'équation suivante [19]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = -k\Theta, \quad (2.1)$$

où k est une constante qui représente le taux de réaction. On suppose que k ne dépend pas de Θ . En sachant que Θ est corrélé à la concentration locale d'hydrogène. L'équation peut se résoudre de la façon suivante:

$$N(t) = N_0 e^{-kt}, \quad (2.2)$$

où N est la concentration d'hydrogène contenue à l'intérieur de l'échantillon à l'endroit d'interaction avec le faisceau d'ion. Cependant, en fonction de la nature des éléments chimiques, il est également possible de retrouver une cinétique d'ordre 2 [20]. Dans ce cas, le taux de désorption est donnée par:

$$\frac{d\Theta}{dt} = -k\Theta^2 \quad (2.3)$$

Cette cinétique, dans le cas de l'hydrogène, représente la formation d'une molécule de H_2 . Une fois formée, la molécule sera alors assez mobile pour lui permettre de se désorber. La solution de cette équation est donnée par:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + t/\tau} \quad (2.4)$$

Où N_0 et τ sont des constantes représentant la valeur initiale du signal, ainsi que le temps caractéristique de la décroissance respectivement.

Afin de détecter cette cinétique, nous avons effectué de longues mesures NRA où nous avons laissé le signal évoluer en fonction du nombre d'ions incidents. Cette évolution du signal devrait pouvoir nous aider à cibler lequel des deux comportements est dominant pour notre expérience. Le système d'acquisition et de traitement des données à donc été développé dans le but de pouvoir faire de façon précise ce genre d'analyse. La figure 2.1 illustre le type de graphique qui sera produit lorsque l'acier sera exposé à un faisceau d'ion. Ce graphique est pris avec une énergie du faisceau de 6.54 MeV pour laquelle la résonance a lieu près de la surface à 0.033 microns. En représentant le nombre de compte reçu par microcoulomb en fonction de la charge incidente la décroissance du signal devient possible à observer et caractériser.

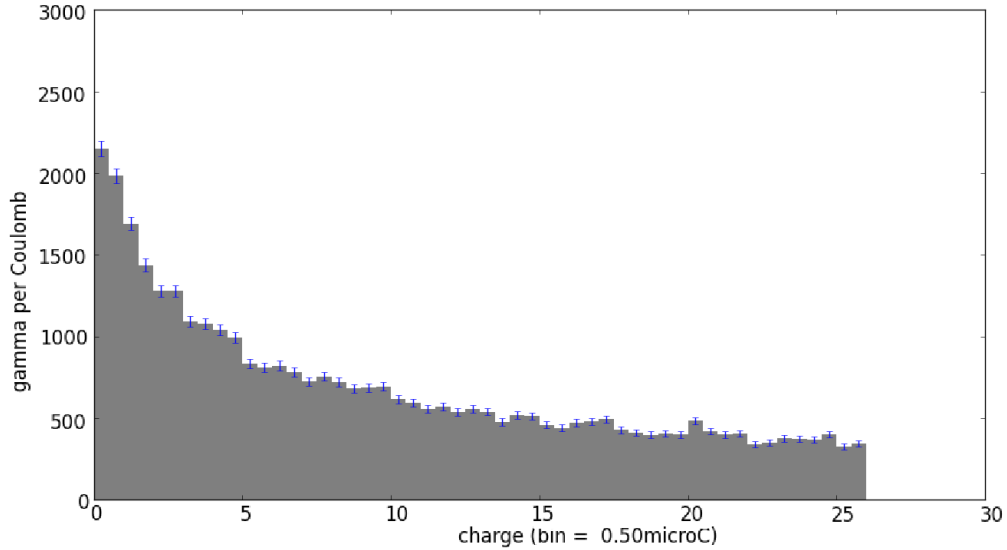


Figure 2.1: Décroissance du signal NRA pour un échantillon d'acier exposé à un faisceau de 6.54 MeV (0.033 microns)

Également dans le but de mieux déterminer le comportement de la désorption lors d'une exposition par un faisceau d'ions, une analyse de gaz résiduel (RGA pour

residual gaz analyser) a été faite pour des conditions d'exposition semblable à une mesure NRA. Ces mesures ont été prises par Godefroy Borduas durant l'été 2016. Ces mesures seront présentées plus loin dans la section résultats.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Ce chapitre présente le résultat des analyses NRA, TDS et RGA effectuées sur les échantillons d'acier 4340.

Une partie des résultats a été publiée dans la revue Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. L'article a été soumis à un comité de vérification et a été accepté en mars 2017. L'article en question sera présenté en intégralité dans la section suivante.

Dans cet article, j'ai rédigé le texte avec les conseils de Sjoerd Roorda, ainsi que son aide pour la traduction vers l'anglais. La figure 1 a été produite par Simon Laliberté-Riverin étudiant au doctorat à Polytechnique sous la supervision de Myriam Brochu. Alors, que les figures 3 et 4 ont été produites lors d'un stage réalisé par Godefroy Borduas. Alexandre Désilets-Benoit quant à lui été d'une grande aide pour le développement du montage expérimental tel que mentionné au début de ce mémoire.

Veuillez prendre note que l'anglais a été choisi comme langue pour la section suivante, puisqu'il s'agit de la langue originale dans laquelle l'article a été soumis.

Hydrogen loss during N-15 nuclear reaction analysis of high strength steel.

J.S. Larochelle^a, A. Désilets-Benoit^a, G. Borduas^a, S. Laliberté-Riverin^b,
S.Roorda^a, M.Brochu^b

^a*Université de Montréal, Département de Physique, Montréal, QC, Canada*

^b*École Polytechnique de Montréal, Département Génie Mécanique, Montréal, QC, Canada*

Abstract

High strength steel samples were analysed by N-15 nuclear reaction analysis in order to detect hydrogen that may have been introduced by electroplating process. The NRA signal decreased during exposure of the ion beam and residual gas analysis showed that the gas was desorbed by the beam interaction. The variable hydrogen signal could be well described as the sum of a constant concentration and a fraction susceptible to second order desorption. A mechanically polished bevel allowed measurements to be extended to a depth of 0.2 mm.

Keywords: NRA, Hydrogen, Embrittlement, N-15, hydrogen loss.

1. Introduction

High-strength steels are particularly sensitive to embrittlement by hydrogen: when hydrogen penetrates the steel in only small concentrations, its mechanical properties are negatively affected [1]. In order to protect the steel parts from the intrusion of hydrogen during its lifetime, steel parts are often protected with an anti-corrosion coating. However, since this coating is often electrochemically deposited (“plating”), hydrogen can also be introduced at this time [2]. It is therefore important to understand and characterize the hydrogen content of high-strength steels after the plating process.

Preprint submitted to Elsevier

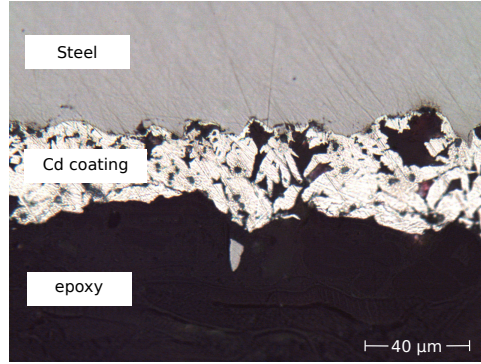
August 3, 2017

A well-known method for accurately measuring the hydrogen concentration depth profile is nuclear reaction analysis (NRA) using an N-15 beam [3, 4]. However, during a NRA measurement the signal may decrease due to beam-induced loss of hydrogen from the sample, an effect that has been observed in semiconductors [5, 6, 7] and steel [8]. In this work, we study the hydrogen loss mechanism during NRA analysis and show that reliable depth profiles can be obtained in spite of the hydrogen loss.

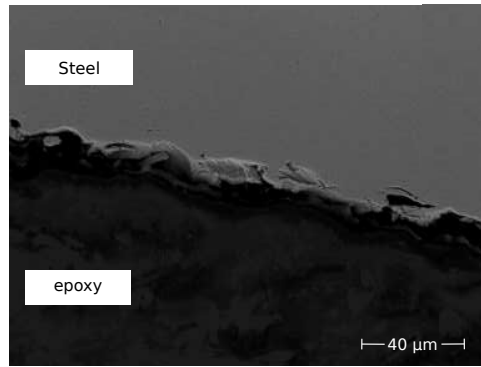
2. Experimental details

The samples were made with a high strength martensitic steel (type 4340). The steel was initially electrochemically plated with a cadmium coating. This coating is regularly used in industry even though the plating is susceptible to introduce hydrogen into the steel. Figure 1a shows a scanning electron microscopy image of the surface of the sample; it can be seen that the plating is several tens of microns thick and very irregular. Before ion beam analysis, the plating was chemically removed to make it possible to measure the concentration of hydrogen in the steel. Figure 1b is an image taken after removing the Cd layer. The image shows the presence of considerable surface roughness.

The concentration of hydrogen was evaluated by the $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ nuclear reaction. By varying the energy beyond the resonance value of 6.385 MeV, it was possible to produce a profile of the concentration as a function of depth. The size of the beam is typically $2 \times 7 \text{ mm}^2$ and the 4.43 MeV gamma radiation emitted by the nuclear reaction was captured by a bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) scintillator. The N^{2+} beam was produced with a current under 25 nA at a 6 MV Tandem particle accelerator. The intensity calibration was performed with a sample of diamond-like carbon (DLC) with a known and uniform hydrogen concentration (11.5 at% previously evaluated by RBS). No significant hydrogen loss was observed during the DLC calibration measurements when cooled with liquid nitrogen.



(a)



(b)

Figure 1: SEM picture of a plated steel (a) and a plated steel that has been stripped (b).

3. Hydrogen loss characteristics

During an NRA measurement the high energy ions can provoke hydrogen loss as shown in Figure 2. This figure shows the number of gamma counts as a function of integrated charge on the sample, using 6.5 MeV N-15 ions for which the resonance occurs at a depth of about 33 nm. The black circles were taken at room temperature, while the blue triangles was taken while the sample was cooled with liquid nitrogen. In both cases, it is obvious that the signal decreases significantly. For lower temperatures the loss of signal is slower and thus the temperature plays a part in the dynamics of the signal decay. At high fluences, the signal tends towards a constant value which is

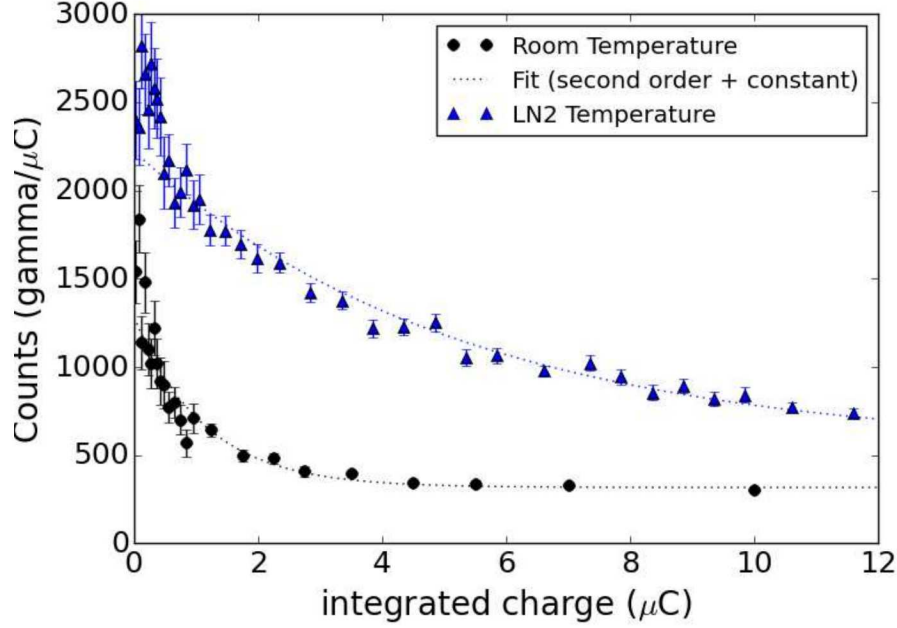


Figure 2: NRA signal as a function of integrated beam charge with a beam of 6.5 MeV for a plated steel.

well distinguishable from the background noise. The dotted line in Figure 2 is a second order fit to which a constant has been added. This suggests that the desorption only occurs after a H_2 molecule has formed that then diffuses out of the analyzed area. The hydrogen concentration remaining in the sample would be written as :

$$[H](\phi) = \frac{A}{1 + \phi/\tau} + B \quad (1)$$

Where $[H]$ is the concentration of hydrogen as a function of fluency, A the fraction of hydrogen concentration that is susceptible to desorption, ϕ the ion fluency or integrated charge, and τ a characteristic fluency. The constant B has been added which corresponds to the concentration of hydrogen that remains fixed (or desorbs at a much slower rate) in the sample

even at high fluences. Based on visual inspection as well as χ^2 -square criteria, second order fitting gave much better results than a single exponential decay did. Moreover, we compared the numerical values of the constant fraction for two fitting methods (first and second order) and the values are shown in Table 1. When using a second order fit, the fraction of hydrogen remaining fixed in the sample appears independent of analysis temperature as one would expect whereas in the case of first order fitting very different values need to be used in order for the fit to work at smaller fluencies.

Table 1: Comparison of the fit constant between first and second order desorption.

First order	Room temperature	$317 \pm 7 \gamma/\mu C$
	Cooled	$535 \pm 10 \gamma/\mu C$
Second order	Room temperature	$248 \pm 10 \gamma/\mu C$
	Cooled	$259 \pm 20 \gamma/\mu C$

The desorbed gaseous hydrogen thus formed was directly measured by a residual gas analyzer as shown in Figure 3. This is a measurement on a different vacuum chamber (allowing the RGA to be quickly hooked up) using an Si ion beam of similar depth penetration and beam current to the N-15 beam used for NRA. The data could again be described by second order desorption, but note that in this case the instantaneous hydrogen loss is measured and not the amount of hydrogen remaining in the sample. Thus the derivative of eq. 1 was used to fit the data. The hydrogen desorption measured by RGA at different target temperatures shows the same tendency as found for the hydrogen concentration measured by NRA.

By changing the energy of the beam, it is possible to analyze the samples at different depths. Thus, for ions of lower incident energy, more energy will be deposited near the surface whereas higher energy ions would probe a thicker layer. Figure 4 shows RGA measurements made by using silicon ions at two different energies. The blue line showing the largest signal comes

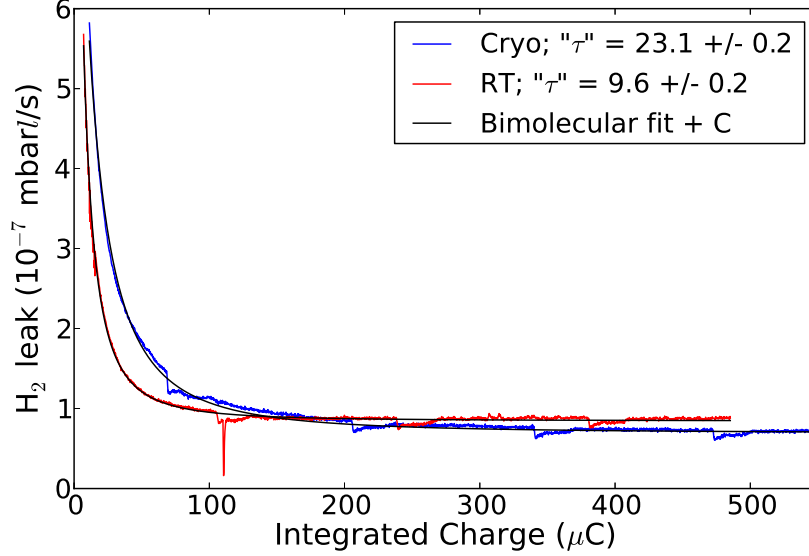


Figure 3: Desorption of hydrogen for a plated steel at different temperatures.

from a 3 MeV Si^{2+} beam, while the red line (middle curve) comes from a 12 MeV ion beam measuring a fresh spot on the same sample. Since the signal is much higher at 3 MeV one concludes that the hydrogen desorption occurs primarily from the surface. When a measurement is made at 12 MeV at a location already analyzed at 3 MeV (green line) only a very weak signal is observed. This confirms that hydrogen is desorbed from the surface : by increasing the energy, the ions reach a deeper region of the sample but since the signal does not increase, no hydrogen appears to desorb from deeper layers.

4. Hydrogen depth profile near the surface and beyond

In spite of the loss of signal during an NRA measurement, it is possible to evaluate the hydrogen concentration as a function of depth by using the constant, fixed, fraction as determined by the second order fit. Un-

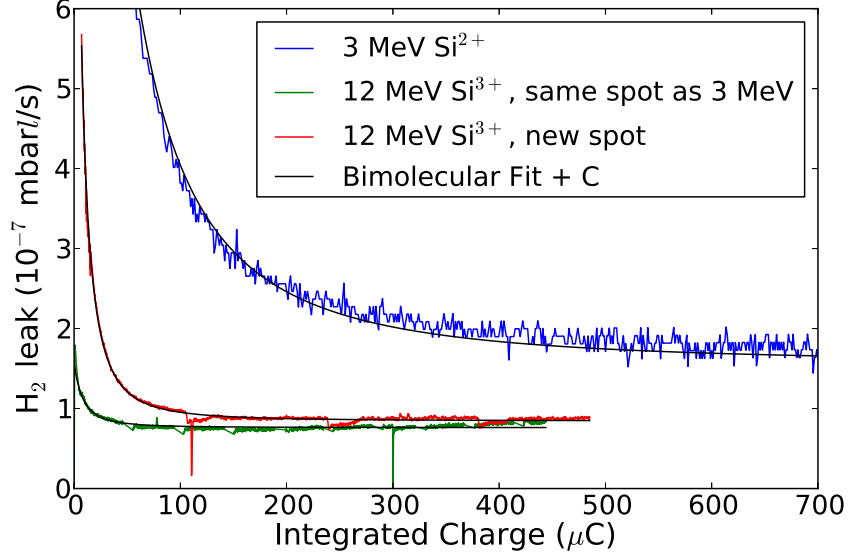


Figure 4: Desorption of hydrogen for different energies.

fortunately, NRA does not allow for analysis beyond 2 micrometer in steel so a mechanically machined bevel was used to reach greater depths. The bevel was made by polishing away some of the surface, proceeding slowly so as to avoid modifying the surface composition. The depth profile of the machined surface measured by stylus profilometry is shown in figure 5 as a black curve. The horizontal (unpolished) and sloped (polished) part of the profile were both described by a simple 2-order polynomial curve and the residuals, multiplied by a factor 20, are shown as separate curves (red and blue) near the top of the graph. The residuals on the polished part show that the surface roughness is much reduced and at a larger length scale after polishing. When measuring a polished area by 6.5 MeV NRA, the data can again be described by a second order fit but the hydrogen loss is much reduced compared to measurement on un-polished steel. Nevertheless, some loss still occurs and we suggest to use the constant (fixed) value extracted from the second order fit as a reliable measure of the hydrogen

concentration just below the polished surface.

Figure 6 shows the hydrogen concentration as a function of depth, deduced from the constant fraction extracted after fitting a curve of gamma counts as a function of ion fluency. Shallow points (less than 2 microns) were obtained by increasing the N-15 ion energy and hence the resonance depth whereas deeper points were obtained using 6.5 MeV N-15 incident at different locations on the beveled part of the sample. The data in red are taken with the sample that had been plated and stripped, while the data in blue is the data taken with a reference sample of the same steel that had never been plated.

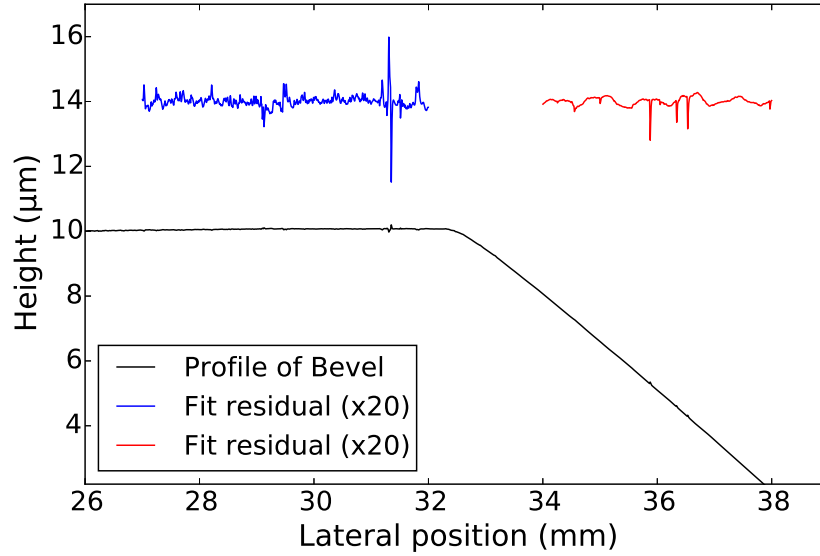


Figure 5: Bevel profil and surface roughness of the steel sample.

The dotted line shown in Figure 6 is a fit to the diffusion equation for a constant source at the surface with a diffusion length of 0.095 ± 0.012 micron.

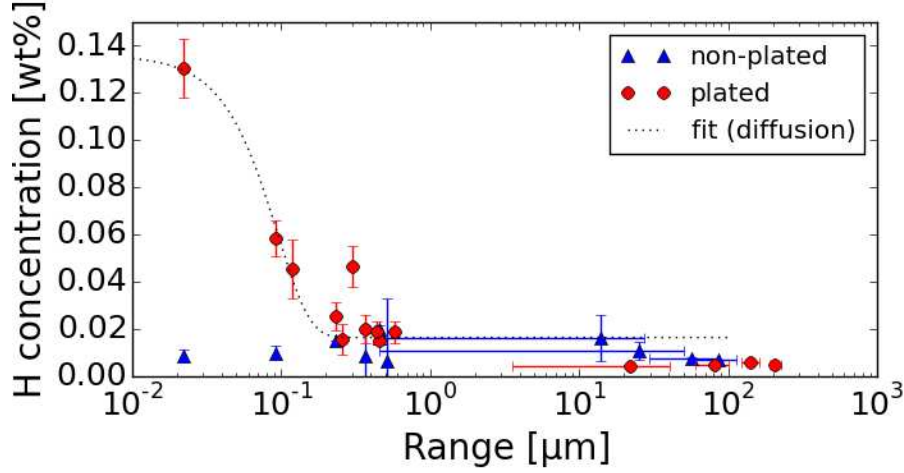


Figure 6: Mass percent of hydrogen atoms as a function of depth.

5. Summary and conclusions

The hydrogen signal loss during a nuclear reaction analysis on a high-strength steel of type 4340 was studied. This hydrogen loss can be described by a second order desorption mechanism and is slowed down when cooled by liquid nitrogen. The desorption of hydrogen gas during ion beam irradiation was also detected by a residual gas analyzer. The desorbing hydrogen originates at or near the surface. Not all the hydrogen desorbs : the fit shows that a fraction remains or desorbs at a much slower rate. A mechanically polished bevel allowed the NRA technique to be used to probe well beyond a few microns and a concentration profile characteristic for diffusion from a constant source at the surface with a diffusion length of 0.095 ± 0.012 micron was found for a steel sample that has been plated and stripped. A reference steel sample did not show such a hydrogen profile.

References

- [1] J. Woodtli, R. Kieselbach, Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, *Engineering Failure Analysis* 7 (2000) 427–450.
- [2] K. R. Sriraman, S. Brahimi, J. a. Szpunar, S. Yue, Hydrogen embrittlement of Zn-, Zn-Ni-, and Cd-coated high strength steel, *Journal of Applied Electrochemistry* 43 (2013) 441–451.
- [3] W. a. Lanford, H. P. Trautvetter, J. F. Ziegler, J. Keller, New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids, *Applied Physics Letters* 28 (9) (1976) 566–568. doi:10.1063/1.88826.
- [4] W. Lanford, Analysis for hydrogen by nuclear reaction and energy recoil detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 66 (1-2) (1992) 65–82. doi:10.1016/0168-583X(92)96142-L.
- [5] B. Pantchev, Ion beam-induced hydrogen migration in a SiO₂ / a-Si : H / SiO₂ layer stack 035012. doi:10.1088/0268-1242/24/3/035012.
- [6] E. H. C. Ullersma, P. Ullersma, F. H. P. M. Habraken, Hydrogen loss in a -Si : C : H layers induced by MeV ion beam irradiation 61 (15) (2000) 133–141.
- [7] M. Wilde, K. Fukutani, Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis, *Surface Science Reports* 69 (4) (2014) 196–295. doi:10.1016/j.surfrep.2014.08.002.
- [8] M. W. Ruckman, M. Strongin, W. A. Lanford, W. C. Turner, M. W. Ruckman, M. Strongin, 15N hydrogen depth profiling measurements of candidate superconducting supercollider beam pipe materials N hydrogen depth profiling measurements of candidate superconducting supercollider beam pipe materials 1994 (1995). doi:10.1116/1.579642.

3.1 Présentation et analyse des profils de concentration d'hydrogène contenue dans les échantillons d'acier 4340

La figure 6 de l'article présente les profils en concentration pour les échantillons non plaqué et plaqué. D'autres mesures ont été réalisées depuis l'écriture de l'article. De nouvelles mesures se sont rajoutées à celles déjà effectuées afin de mieux définir le profil de la concentration en hydrogène de l'échantillon plaqué n'ayant jamais été recuit (en rouge).

De plus, deux autres échantillons ont été analysés, soit l'échantillon ayant subi un placage et ayant ensuite été recuit immédiatement (en vert) et celui ayant eu un délai de 16h entre le placage et le recuit (en noir). La figure 2.2 illustre les données pour les quatre échantillons.

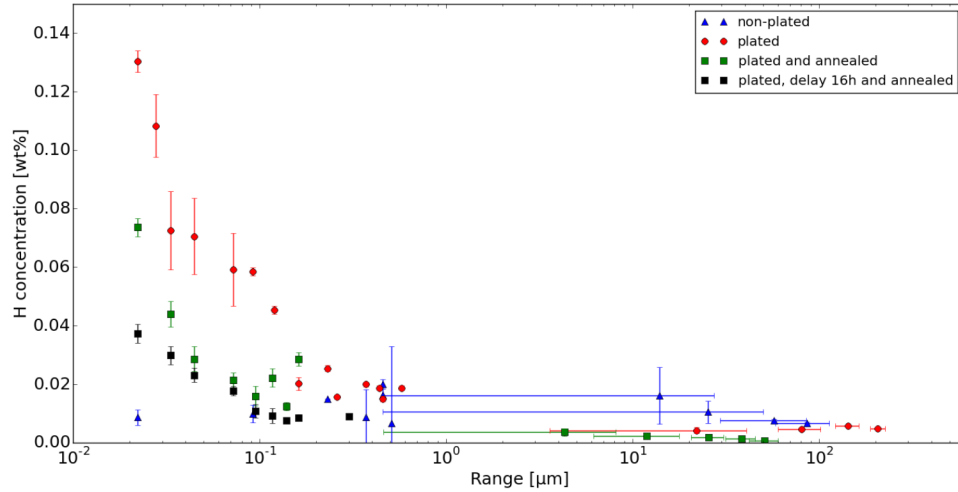


Figure 3.1: Concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur pour trois échantillons

La concentration d'hydrogène pour l'échantillon plaqué, n'ayant pas subi de recuit (en rouge), est distinctement plus élevée que les autres échantillons jusqu'à une profondeur de 0.12 micromètre. Au-delà de cette profondeur, il est possible de remarquer que l'ensemble des échantillons tend vers des concentrations d'hydrogène très semblable. Pour les valeurs de concentrations près de la surface (profondeur plus faible que 0.12 micromètre), l'échantillon ayant subi un recuit immédiat (en vert) est sensiblement plus faible que celui sans recuit (en rouge). Cette concentration inférieure

s'explique par le fait qu'une partie de l'hydrogène s'est délogée et a quitté le matériau durant le recuit. Il s'agit donc d'une confirmation que le recuit influence bel et bien la présence de l'hydrogène à l'intérieur de l'acier 4340.

En comparant les deux délais pour le recuit (immédiat (en vert) et 16h (en noir)), la différence de concentration près de la surface n'est pas significative pour déduire que le délai du recuit influence présence de l'hydrogène dans nos échantillons. Excepté le point le plus près de la surface (à 0.022 micromètre) qui est beaucoup plus faible pour l'échantillon ayant eu un délai de 16h, en tenant compte de l'incertitude sur la valeur de la concentration en hydrogène, la plupart des autres données se chevauchent. La différence pour le point le plus près de la surface peut être influencé par le fait que chacun des points sur le graphique provient d'une mesure NRA à un endroit différent sur l'échantillon. Ainsi une variabilité de la présence d'hydrogène de surface induit également une variabilité sur les mesures NRA très près de la surface.

Lors de la mesure de l'échantillon de référence n'ayant jamais été plaqué (en bleu) le signal était très faible et se confondait avec le bruit de fond. Ce qui confirme également que le placage est une étape déterminante dans l'intrusion d'hydrogène dans les pièces d'acier 4340.

Les incertitudes sur l'ensemble des mesures proviennent de la covariance de l'ajustement de courbe représentant la décroissance du signal en fonction de la charge incidente comme présenté dans la figure 2 de l'article.

3.2 Discussion

Suite à un test de traction fait par Simon Laliberte Riverin à Polytechnique sur des échantillons similaires (référence, plaqué sans recuit, plaqué avec recuit immédiat et plaqué avec délai de 16h avant le recuit), aucun échantillon n'a démontré de fragilisation par l'hydrogène. Aucun n'a rompu en étant soumis à 95% de la charge de rupture normale.

La concentration d'hydrogène contenue à l'intérieur de l'acier et observée par NRA n'est donc pas assez importante pour qu'il y ait fragilisation. Même si la concentration d'hydrogène de l'échantillon n'ayant pas été recuit est nettement supérieure à l'échantillon ayant été recuit, il est a supposé que le procédé de placage choisi n'était pas suffisamment fragilisant. La densité de courant étant relativement élevé, il est a supposé que le placage s'est fait trop rapidement pour permettre à une importante concentration d'hydrogène de pénétrer dans l'échantillon. De nouvelles mesures sont à prévoir avec une densité de courant de placage plus faible (10.8 mA/cm^2) pour pouvoir déterminer une valeur de concentration d'hydrogène à partir de laquelle la fragilisation par l'hydrogène aurait lieu.

Les profils obtenus à la section 2.1 illustrent clairement la diffusion de l'hydrogène provenant de la surface. Comme mentionné dans l'arcticle, il est possible d'évaluer la longueur de diffusion comme étant de 0.095 ± 0.012 micron dans le cas de l'échantillon plaqué n'ayant pas subit de recuit. Pour les échantillons ayant subit le recuit, cette valeur n'est pas affectée significativement. Cela permet de conclure que l'effet du recuit thermique est davantage de faire désorber l'hydrogène près de la surface (les concentrations d'hydrogène près de la surface ont diminué de façon apparente) que de faire diffuser l'hydrogène dans l'acier (la longueur de diffusion n'est pas modifiée et on n'observe pas de concentration plus importante pour de grande profondeur). La majorité de la diffusion peut donc s'être effectuée à deux moments. Soit durant le placage (30 min à 24°C) ou entre le placage et le moment où les mesures ont été effectuées (entre 5 et 7 mois à 21°C). Cela nous permet de calculer le coefficient de diffusité qui correspond à $5.01 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ou encore $5.71 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ces résultat sont très inférieurs aux mesures que l'on retrouve dans la littérature scientifique [21],[22],[23] qui sont habituellement davantage de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cela

laisse supposer que l'hydrogène, lors de son intrusion dans l'acier, n'a pas la liberté de diffuser complètement et reste piéger dans les couches atomiques près de la surface. Ceci est probablement causé par le faible courant de placage, alors qu'un plus grand courant devrait faire en sorte que l'hydrogène pénètre et diffuse plus facilement dans le matériau, permettant ainsi l'observation éventuelle de la fragilisation par l'hydrogène.

Également, la sensibilité de nos mesures varie légèrement selon les conditions expérimentales. La meilleure sensibilité que nous avons été en mesure d'obtenir est de 92 at.ppm. Ce résultat est un peu au-dessus de la sensibilité attendue de 10 at.ppm[9]. Cependant, il serait envisageable d'améliorer cette sensibilité en tentant de diminuer le plus possible le bruit de fond, qui est notre principale limitation, ainsi que de prendre de très longues mesures, afin de pouvoir caractériser le mieux possible la forme de ce bruit de fond.

CONCLUSION

Des mesures NRA ont été effectuées sur des échantillons d'acier 4340. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire René-J-A-Lévesque de l'Université de Montréal après le développement du montage expérimental. Une diminution du signal reçu lors d'une mesure a tout d'abord été observée et la caractérisation de ce phénomène a permis de déduire que le mécanisme de désorption principal, ayant lieu lorsque le faisceau d'ions interagit avec l'hydrogène présent dans les échantillons d'acier, est une cinématique d'ordre 2. Le mécanisme dominant est donc la formation d'une molécule de H_2 qui quittera par la suite la zone d'analyse. La majorité de cet hydrogène quitte alors l'échantillon tel qu'observé par des mesures de RGA.

En tenant compte de cette désorption, il a été possible de produire des profils en profondeur de la concentration d'hydrogène à l'intérieur de l'acier 4340. Les quatre échantillons analysés ont permis de mieux comprendre le rôle du placage au cadmium dans l'intrusion de l'hydrogène à l'intérieur de l'acier 4340. Il a été démontré, comme attendu, que ce placage est une étape déterminante pour l'intrusion d'hydrogène et qu'en effectuant un recuit thermique, la concentration d'hydrogène diminue grandement à l'intérieur des échantillons. Cependant nous avons déterminé qu'effectuer le recuit immédiatement après le placage ou après un délai de 16h entre le placage et le recuit, n'influencent pas de façon significative la concentration d'hydrogène présente dans les échantillons.

De plus, en analysant les profils de la concentration en hydrogène, pour les procédés de placage utilisés, on remarque que la concentration d'hydrogène devient négligeable au delà d'une profondeur de 0.12 micromètre. Une méthode permettant la mesure de la concentration d'hydrogène contenue à des profondeurs au-delà de 2 micromètres a toutefois été développée.

La caractérisation de la fragilisation par l'hydrogène de l'acier 4340 n'a cependant pas pu être faite. La concentration de l'hydrogène contenue à l'intérieur des échantillons s'est avérée trop faible pour pouvoir observer l'effet de la fragilisation avec des essais de traction. Il est probable que les procédés de placages analysés, vu la densité de courant élevée, n'étaient pas assez fragilisants. D'autres mesures sont à prévoir avec un placage similaire, mais ayant une densité de courant plus faible permettant à l'hydrogène de diffuser plus facilement à l'intérieur de l'acier.

BIBLIOGRAPHY

- [1] W. Lanford, "Analysis for hydrogen by nuclear reaction and energy recoil detection," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 66, no. 1-2, pp. 65–82, 1992.
- [2] G. C. Saint, "Bismuth Germanate Scintillation Material," pp. 1–2, 2004.
- [3] C. A. ZAPFPE and C. SIM, "Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel," *American institute of mining and metallurgical engineers*, vol. VIII, no. 1307, 1941.
- [4] I. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross, and K. E. Nygren, "Hydrogen Embrittlement Understood," *Metallurgical and Materials Transaction A*, vol. 46, no. June, pp. 2323–2341, 2015.
- [5] J. Woodtli and R. Kieselbach, "Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking," *Engineering Failure Analysis*, vol. 7, pp. 427–450, 2000.
- [6] N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal, and D. Eliezer, "Characteristics of hydrogen embrittlement , stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels," *Engineering Failure Analysis 9*, vol. 9, pp. 167–184, 2002.
- [7] D. of defense, "MIL-STD-870C w / CHANGE 1," no. April, 2009.
- [8] "AISI 4340 Alloy Steel (UNS G43400)." <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6772>. Accessed: 2017-07-20.
- [9] J. Tirira, Y. Serruys, and P. Trocellier, *Forward Recoil Spectrometry, Applications to Hydrogen Determination in Solids*. New York, United States: Plenum, 1996.
- [10] G. Frech and G. K. Wolf, "Defect trapping reaction of hydrogen in iron and steel measured by the $H(N, \alpha)^3C$," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, pp. 520–524, 1986.

- [11] W. A. Lanford, H. P. Trautvetter, J. F. Ziegler, and J. Keller, "New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids," *Applied Physics Letters*, vol. 28, no. 9, pp. 566–568, 1976.
- [12] L. S. Wielunski, D. Grambole, U. Kreissig, R. Grötzschel, G. Harding, and E. Szilágyi, "Hydrogen depth resolution in multilayer metal structures, comparison of elastic recoil detection and resonant nuclear reaction method," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 190, no. 1-4, pp. 693–698, 2002.
- [13] B. Maurel and G. Amsel, "A new measurement of the 429 KeV $^{15}\text{N}(\text{p},\alpha\text{p})^{12}\text{C}$ resonance. Applications of the very narrow width found to ^{15}N and ^1H depth location," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 218, pp. 159–164, 1983.
- [14] M. Wilde and K. Fukutani, "Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis," *Surface Science Reports*, vol. 69, no. 4, pp. 196–295, 2014.
- [15] J. Bird and J. Williams, *Ion Beams for Materials Analysis*. San Diego, United States: Academic press inc., 1989.
- [16] P. Trocellier and C. Engelmann, "Hydrogen depth profile measurement using resonant nuclear reaction: an over view," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 100, no. 1, pp. 117–127, 1985.
- [17] R. West and al., *Handbook of chemistry and physics*. Florida, United States: CRC press, 1984.
- [18] J. U. N. Chen, "Nuclear Data Sheets for $A = 40$ *," *Nuclear Data Sheets*, vol. 140, pp. 1–376, 2017.
- [19] D. Souza, I. Thomas, N. Mabho, and J. Flock, "Determination of Hydrogen in Steel by Thermal Desorption Mass Spectrometry," *steel research int*, vol. 81, no. 7, pp. 499–507, 2010.
- [20] Y. Lilach, I. M. Danziger, and M. Asscher, "Second order isothermal desorption kinetics," *Catalysis Letters*, vol. 76, no. 1, pp. 35–39, 2001.

- [21] D. E. S. Wasserstoffs and I. N. Stahl, “The diffusion and trapping,” *Acta Metallurgica*, vol. 18, pp. 147–157, 1970.
- [22] B. G. Pound, “Hydrogen trapping in high-strength steels,” *Acta Materialia*, vol. 46, no. 16, 1998.
- [23] A. Turnbull, “ScienceDirect Perspectives on hydrogen uptake , diffusion and trapping,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 47, pp. 16961–16970, 2015.